



News letter

文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究
 領域略称「人工光合成」領域番号 2406
 人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換：
 実用化に向けての異分野融合

班員から

「本研究領域における水素合成酵素の研究における期待」

A03 班 庄村康人

生育の過程で水素を放出したり取り込んだりするバクテリアの存在は古くから知られており、文献としての最初の報告例は20世紀初頭にさかのぼる。その後1930年代に水素の合成・分解をつかさどる酵素であるヒドロゲナーゼが同定されて以来、同酵素は多くの研究者の興味の対象とされてきた。近年では化石燃料の代替エネルギー源やエネルギー貯蔵物質として水素が注目されてきた影響もあり、研究グループ間の競争はますます激化し、研究の展開もめまぐるしい。筆者が研究対象とする[NiFe]-ヒドロゲナーゼも例外ではなく、ここ数年で得られた最も画期的な成果の一つとしては、同酵素がもつ酸素分解活性の発見があげられる。ヒドロゲナーゼには、活性部位にNi-Feクラスターをもつ[NiFe]型と、2鉄クラスターをもつ[FeFe]型があり、前者は一般的に酸素存在下でも比較的安定であるのに対し、後者は酸素との反応により容易に不可逆的に失活する。酸素分解活性はこれまでのところ[NiFe]型のみに見られ、程度の違いはあれども[NiFe]型の酸素に対する安定性はこれに起因するものとするという説が有力である。したがって、この酸素分解活性が高いものほど酸素に対して安定であり、極端な場合には大気環境下でも水素分解活性を示すものもある。このモデルにおいては、酸素耐性の有無（酸素存在下で活性を有する・有さない）は、対象となる酵素が触媒する酸素分解反応が、ある酸素濃度下で十分に速いか否かで決まると言える。酸素分解活性がそれほど高くないものは中途半端な酸素の還元により水のかわりに活性酸素種を産生し、これが不活性化（可逆的なものと不可逆的なものを含む）を引き起こすと考えられている。

本研究領域は、水を分解して酸素と水素を産生する系の開発が目的であるため、例えば安定性に寄与しているとはいえ、水素合成触媒自身も高い酸素分解活性はその目的の障害以外の何ものでもない。さらに、酸素に対して安定な[NiFe]-ヒドロゲナーゼの多くは、水素分解側にバイアスがかかっており、水素によるフィードバック阻害の影響も受けやすいことも最近分かってきた。その中で、筆者が本研究領域で研究対象としている[NiFe]-ヒドロゲナーゼ（グループIVに分類される）は、例外的にこれらとは逆の特性をもつ、すなわち酸素に対して不安定で、水素合成を得意とすることが知られており、これを支持する定量的なデータが最近報告された。これらの酵素学的性質は、奇しくも[FeFe]-ヒドロゲナーゼと共通しており、酸素に対する不安定性と水素合成に特化していることには何らかの因果関係があり、切っても切り離せないものであるのかは、筆者が本研究で明らかにしたい点の一つである。

筆者らが行っているような生体触媒の研究が、どのように本研究領域の最終目標である人工光合成の「実用化」に役立っていくのかは、いまだ取りかかりすら得られていないのが現状である。幾つかある選択肢の中で古くからあるアプローチとしては、生体触媒の研究によって得られた構

造的知見を分子触媒の設計に生かすというものがあり、[FeFe]-ヒドロゲナーゼでは以前からこの分野については多くの成果が得られている。[NiFe]型と[FeFe]型の最初のX線結晶構造はほぼ同時期に報告されているが、モデル化合物の合成の報告例は[FeFe]型の方がはるかに多い。活性部位の生合成過程や水素活性化反応機構のモデルについてもここ数年で画期的な発見が立て続けに報告されており、歴史的にはより古くから研究対象とされている[NiFe]型よりも研究の進展は大きく先行しているという状況である。

実用的な人工光合成への応用をめざす上での、別のより単純な選択肢としては、既存のバクテリアから酵素を取り出し、光エネルギーによって水を分解して電子を取り出す系とカップリングさせるといったものがあるが、ここではまず、酵素の安定性が重要となる。本来、ヒドロゲナーゼに限らず一般的なタンパク質は、めまぐるしい環境変化の中で不要となったときには速やかに活性を止められなければならない、そういった意味では、分解されることもタンパク質の重要な仕事の一つであり、進化の過程で必要以上の安定性は排除されている（と一般的には考えられている）。したがって、適切な支持体への固定化や部位特異的変異導入による酵素の安定化のような技術的なブレイクスルーが実用化には不可欠となる。また、酵素の安定性と合わせて重要な課題として、製造コストの問題がある。この両方の問題を解決する手段として有望なものは、遺伝子組み換え体作成技術の開発である。[NiFe]-ヒドロゲナーゼを人為的にバクテリアによって大量に産生させることを目的とする同技術の開発にはまだまだ解決すべき問題が多くあるが、幾つかのタイプの酵素については成功例が報告されるようになってきた。また、遺伝子組み換え体作成の技術は単離した酵素の利用のみならず、バクテリアそのものを人工光合成の反応場として利用する、すなわちヒドロゲナーゼと光化学系とを人為的に共役させる際にも必要不可欠となる。アイデアとしては以前から聞くが、なかなか進展が見られないのは、異なる生物種におけるヒドロゲナーゼの効率良い生産がネックになっている為であると考えられる。また、存在は知られていたが、これまではあまり応用的な研究の面からは注目されていなかったタイプの[NiFe]-ヒドロゲナーゼが、種によっては卓越した活性や安定性をもつという報告も最近立て続けにみられる。このように、天然にあるものを改変するのではなく、より優れた素材を積極的に自然から見つけ出すという方向にも今後期待が寄せられる。

筆者はこれまで本研究領域において[NiFe]-ヒドロゲナーゼの遺伝子組み換え体の作成に尽力してきたが、未だモノづくりの段階で躓いている状況であったため、他ではなかなか見られないような恵まれた環境であったにもかかわらず、異分野の先生方との共同研究にまで発展できなかったのが大変心残りである。今後、さまざまなバックグラウンドをもつ研究者による画期的な研究融合を促進する場としての本領域のさらなる発展を心より祈念申し上げる。

新学術領域「人工光合成」ニュースレター

第2巻・第12号（通算第24号）平成27年3月1日発行

発行責任者：井上晴夫（首都大学東京 都市環境科学研究科）

編集責任者：八木政行（新潟大学 自然科学系）

<http://artificial-photosynthesis/>